

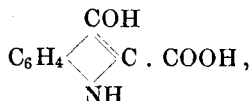
III. Arnold Reissert: Umwandlungen des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters I. — Alkalische Verseifung, Synthese neuer Indolabkömmlinge.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der vorhergehenden Mittheilung ist die Verseifung des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters mit Salzsäure unter Druck beschrieben worden; dieselbe führt zu der bereits seit längerer Zeit bekannten *o*-Nitrohydrozimmtsäure.

Durch Einwirkung von Alkalien lassen sich nun andere Verseifungsproducte aus dem genannten Ester gewinnen, und zwar sind es je nach der Menge des angewandten Alkalis und nach der Erhitzungsdauer zwei verschiedene Säuren, welche dabei auftreten.

Wird der *o*-Nitrobenzylmalonsäureester mit 33 procentiger Natronlauge im Verhältniss von 1 Mol. Ester zu 2 Mol. Natronhydrat auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt nach kurzer Zeit, namentlich rasch beim Umschütteln eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit geräth ins Sieden, es entweichen Alkoholdämpfe und die Lösung enthält das normale Verseifungsproduct, die *o*-Nitrobenzylmalonsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$. Wird dagegen eine grössere Menge Alkali verwendet und längere Zeit erhitzt, so bildet sich eine zweite Säure von der Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$. Diese Verbindung ist also isomer mit der von Baeyer¹⁾ dargestellten Indoxylsäure,



von welcher sie jedoch deutlich verschieden ist. Dieselbe wird auch beim Kochen der Nitrobenzylmalonsäure mit Natronlauge erhalten. Ihre Bildung aus der letztgenannten Säure lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Sie stellt das Ausgangsmaterial für die in dieser Abhandlung beschriebenen zahlreichen Verbindungen dar.

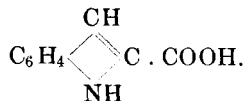
Um die Constitution der Säure $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$ aufzuklären, wurden die folgenden Versuche mit derselben vorgenommen:

1. Durch Reduction mit Natriumamalgam oder besser mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht die zuerst von E. Fischer²⁾ aus Phenylhydrazonbrenztraubensäure bzw. aus deren Ester, später von

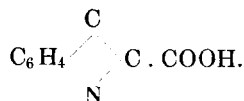
¹⁾ Diese Berichte 14, 1743.

²⁾ Diese Berichte 19, 1567; Ann. d. Chem. 236, 142.

Ciamician und Zatti¹⁾ aus Methylketol und von Magnanini²⁾ aus Acetylmethylketon gewonnene α -Indolcarbonsäure,

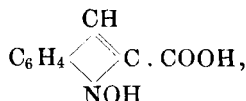


Die neue Verbindung gehört somit der Indolreihe an und enthält die Atomgruppierung



2. Die neue Säure enthält eine Hydroxylgruppe, was daraus hervorgeht, dass sie mit Leichtigkeit ein Acetyl- und Benzoylderivat, sowie Alkylsubstitutionsproducte bildet, welche noch die freie Carboxylgruppe enthalten. Dass die eingetretenen Säure- bzw. Alkoholradicale nicht an Stickstoff und auch, was a priori ja nicht ganz ausgeschlossen wäre, nicht an Kohlenstoff gebunden sind, geht daraus hervor, dass die methylierte Verbindung bei der Reduction fast mit derselben Leichtigkeit wie die ursprüngliche Säure in Indolcarbonsäure übergeht.

3. Die Hydroxylgruppe befindet sich in der Säure $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$ nicht an Kohlenstoff sondern an Stickstoff gebunden. Hierfür spricht schon ihre leichte Ersetzbarkeit durch Wasserstoff, sowie der fast ebenso glatt erfolgende Eintritt eines Wasserstoffatoms für Methoxyl in der methylierten Verbindung. Bewiesen aber wird diese Auffassung durch die folgenden Thatsachen. Wird die ursprüngliche Säure, welcher, wie schon aus den angeführten Umsetzungen mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, die folgende Constitutionformel beizulegen ist,



mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt, so entsteht als einziges fassbares Oxydationsproduct die zuerst von Griess³⁾ dargestellte *o*-Azoxybenzoesäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.



Nimmt man als normales Oxydationsproduct von Körpern, welche der Indolreihe angehören, die aus so vielen Verbindungen dieser Gruppe entstehende Anthranilsäure an, so sollte man erwarten, dass sich eine Säure von der oben angegebenen Constitution durch Oxydation werde

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1930.

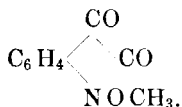
²⁾ Diese Berichte **21**, 1938.

³⁾ Diese Berichte **7**, 1611.

in *o*-Hydroxylaminobenzoësäure überführen lassen. Bei der bekannten leichten Oxydirbarkeit des β -Phenylhydroxylamins war aber nicht anzunehmen, dass eine solche Säure in Gegenwart von Kaliumpermanganat beständig sein würde, vielmehr müsste dieselbe sich in analoger Weise oxydiren wie das β -Phenylhydroxylamin, d. h. sie müsste in ein Azoxyderivat übergehen¹⁾, eine Voraussetzung, die, wie gesagt, durch den Versuch bestätigt wurde.

Von besonderem Interesse wäre es gewesen, die methylierte Säure in derselben Weise zu oxydiren, es zeigte sich aber, dass hierbei die Einwirkung des Kaliumpermanganats eine tiefergreifende ist, indem auch die Methylgruppe der Oxydation anheimfällt.

4. Nachdem ich mich lange bemüht hatte, entweder die Säure $C_9H_7NO_3$ oder ihr Methylderivat in eine dem Isatin nahestehende Verbindung überzuführen, wobei namentlich die Oxydation mit Halogenen in alkalischer Lösung vergebens versucht wurde, gelang es mir endlich, in dem Oxydationsgemisch von Chromsäure und Eisessig das für den genannten Zweck geeignete Mittel aufzufinden. Die Säure $C_9H_7NO_3$ wird durch dieses Oxydationsmittel eigenthümlicher Weise in Isatin selbst verwandelt, eine Reaction, die sich nur durch Verschiebung oder Abspaltung von Sauerstoff bezw. von Wasser erklären lässt; dagegen gab die methylierte Säure, $C_{10}H_9NO_3$, ein dem Isatin ausserordentlich ähnliches Oxydationsproduct von der Formel $C_9H_7NO_3$, welches nichts anderes sein kann als *n*-Methoxypseudoisatin,

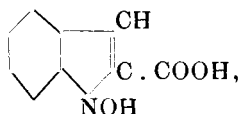


Diese Verbindung liefert ebenso wie das Isatin ein Phenylhydrazon und giebt mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure eine

¹⁾ Ich habe mich durch einen besonderen Versuch davon überzeugt, dass das β -Phenylhydroxylamin, in alkalischer Lösung durch Permanganat oxydirt, als einziges Oxydationsproduct Azoxybenzol bildet. Zu dem Zweck wurden 5.5 g β -Phenylhydroxylamin mit 100 g Wasser übergossen, 6 g 33 procentige Natronlauge (1 Mol. NaOH) zugesetzt und sofort eine 2 procentige Lösung von 2.7 g Kaliumpermanganat unter Umschütteln zufließen gelassen. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte, grüne gefärbte, nach Nitrobenzol riechende Flüssigkeit enthält nur wenig organische Substanz. Der Niederschlag wird sammt dem Filter mit Alkohol erschöpfend ausgekocht, filtrirt und der Alkohol verdampft. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, welches nach Zufügung eines Krystalls von Azoxybenzol sofort, langsamer beim Reiben erstarrt. Die Menge des Rohproducts, welches frei war sowohl von Nitrobenzol als auch von unverändertem Phenylhydroxylamin betrug 4.2 g = 84 pCt. der Theorie. Der geringe Verlust rührt jedenfalls davon her, dass sich in der alkalischen Lösung schon vor dem Zusatz des Oxydationsmittels kleine Mengen Nitrobenzol gebildet hatten (vergl. Bamberger, diese Berichte 27, 1551). Nach einmaligem

Färbung, welche von der Indopheninreaction des Isatins nicht zu unterscheiden ist.

Nach den vorstehend skizzirten Versuchen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die neue Säure als *n*-Oxyindol- α -carbonsäure,

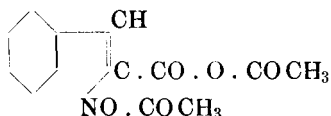


aufzufassen ist. Wir haben also in ihr zum ersten Mal eine Substanz vor uns, welche den Hydroxylaminrest :NOH als Glied eines ringförmigen Atomcomplexes aufweist.

Von den weiteren mit der Säure ausgeführten Umwandlungsreactionen seien noch die folgenden erwähnt:

5. Oxydationsmittel, wie Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd etc. führen dieselbe in einen blauen, dem Indigo in seinem Aussehen täuschend ähnlichen Farbstoff über, welcher sich jedoch durch seine Löslichkeitsverhältnisse, vor Allem durch seine Löslichkeit in Alkalien scharf vom Indigo unterscheidet. Energischere Einwirkung derselben Oxydationsmittel, welche zur Bildung dieses Farbstoffes führen, bewirkt dessen Zerstörung, weshalb die Ausbeute an demselben stets eine sehr geringe bleibt.

Dieselbe Verbindung bildet sich ferner aus dem unten beschriebenen *n*-Acetoxindolcarbonsäure-Essigsäureanhydrid von der Formel



in einer spontan unter starker Erhitzung verlaufenden Reaction, wenn man die genannte Verbindung mit starkem Alkali übergiesst. Auch bei dieser Reaction ist die Ausbeute nur gering, da sich eine grosse Menge undefinirbarer Nebenproducte bildet. Wegen seiner phenolartigen Natur (der Körper löst sich wie gesagt in Alkalien, nicht aber in deren Carbonaten) schlage ich für diesen Farbstoff die Bezeichnung Indoxin vor. Seine empirische Formel ist $C_{18}H_{12}N_2O_4$.

6. Endlich sei noch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Säure $C_9H_7NO_3$ und deren Methylester erwähnt. Versetzt man die alkalische Lösung der freien Säure mit der äquivalenten Menge Na-

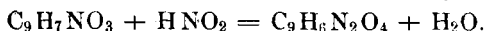
Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus die langen, hellgelben Nadeln des Azoxybenzols vom Schmp. 36° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O$.

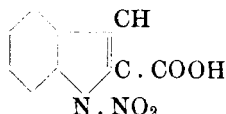
Procente: N 14.14.

Gef. » » 14.31.

triumnitritlösung und säuert das Gemisch mit Salzsäure an, so treten tief violettere Färbungen auf und man erhält eine tiefgefärbte Fällung, aus welcher sich durch geeignete Reinigungsmethoden eine intensiv gelb gefärbte Säure von der Formel $C_9H_6N_2O_4$ gewinnen lässt. Die Bildungsgleichung für diese Verbindung wäre die folgende:



Die neue Verbindung ist kein normales Nitrosamin, da sie nicht die Liebermann'sche Reaction zeigt und auch durch ihre verhältnissmässig grosse Beständigkeit sich als nicht zu dieser Körperklasse gehörig charakterisirt. Am wahrscheinlichsten erscheint es mir, dass hier ein Nitramin der Formel



vorliegt.

Mit dieser Formel steht das Fehlen der Hydroxylgruppe in der neuen Verbindung, im Gegensatz zu der ursprünglichen Säure, im Einklang. Es folgt daraus, dass die Gruppe :NOH in der letzteren den Angriffspunkt für die salpetrige Säure gebildet hat, indem dieselbe in den Complex $N.NO_2$ übergeführt worden ist. Die beschriebene Reaction stellt sich mithin der von Angeli und Rimini¹⁾ und von F. Tiemann²⁾ beobachteten Bildung eines Körpers $C_{10}H_{16}N_2O_2$ aus Campheroxim und salpetriger Säure vollkommen an die Seite. Auch diese von Tiemann als Nitramin angesprochene Verbindung giebt nicht die Liebermann'sche Reaction. Daneben entsteht aus dem Campheroxim das Nitrat des Campherimins. Dementsprechend sollte man erwarten, dass die Säure $C_9H_7NO_3$ ein Product $C_9H_7NO_2$, d. h. Indolcarbonsäure liefern werde, doch konnte dieser Körper in der aus der freien Säure erhaltenen Verbindung wegen der tief dunkel gefärbten Nebenproducte nicht isolirt werden. Die Ueberführung des Hauptproductes der Reaction in Indolcarbonsäure wurde wegen der geringen Ausbeute, in welcher dasselbe entsteht, bisher nicht ausgeführt.

Wird der Methylester der Oxyindolcarbonsäure in der unten angegebenen Weise mit salpetriger Säure behandelt, so geht er in verschiedene Producte über, von denen eines, wie es scheint, den Methylester der soeben beschriebenen Nitraminsäure darstellt, denn schon beim Auflösen in wässriger Natronlauge in der Kälte geht er in diese letztgenannte Verbindung über. Ueber die Constitution des zweiten bei dieser Reaction entstehenden Productes konnte noch nicht endgültig entschieden werden. In den letzten Mutterlaugen aber konnten in diesem Falle zwei Ester nachgewiesen werden, von denen der eine

¹⁾ Diese Berichte 28, 1077.

²⁾ Diese Berichte 28, 1079.

in Alkali unlösliche, zum Theil aus Indolcarbonsäuremethylester besteht, der andere in Alkalien lösliche *n*-Oxyindolcarbonsäuremethylester darstellt, welch letzterer hier wahrscheinlich als Zersetzungsproduct von primär entstandenem Salpetrigsäureester auftritt. Beide letztgenannten Ester bilden sich nur in äusserst geringer Menge.

Experimenteller Theil.

o-Nitrobenzylmalonsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden je 12 g des von Dinitrobenzylester möglichst befreiten *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters in einem Kölbchen mit 12 g 33procentiger Natronlauge übergossen und auf dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt. Nach etwa 2 Minuten beginnt dann plötzlich eine heftige Reaction, die Masse geräth in starkes Sieden, Alkoholdämpfe entweichen und die vorher röthliche Farbe geht in eine schmutzig grünlich-braune über. Man mässigt die Reaction zweckmässig durch Kühlen mit kaltem Wasser, kocht noch einmal rasch auf und trennt die Lösung von dem unverseift gebliebenen halb-festen Diester¹⁾ durch Abgiessen oder durch Filtration. Die kalte alkalische Lösung wird mit überschüssiger Salzsäure unter Vermeidung von Erwärmung versetzt. Ist die Verseifung richtig geleitet, so darf hierbei nur geringe Kohlensäureentwicklung auftreten und nur eine Trübung, aber kein Niederschlag entstehen. Die filtrirte Lösung wird ausgeäthert und der Aether verdunstet. Es hinterbleibt ein Oel, welches beim Reiben bald zu einem bräunlichen Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird auf Thon gestrichen und nach dem Trocknen weiter gereinigt. Er enthält noch Spuren der durch weitergehende Umsetzung in der alkalischen Lösung entstandenen Oxyindolcarbonsäure, erkennbar an einer schwachen Rothfärbung beim Uebergiesen mit conc. Salpetersäure. Aus 60 g Ester, welche noch 12 g Diester enthielten, wurden auf diese Weise 27 g rohe Säure erhalten, was einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie entspricht.

Zur Reinigung führt man die Säure in ihr in Alkohol schwer lösliches Ammoniakzalz über, indem man sie in wenig Alkohol löst und der Lösung starkes alkoholisches Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zusetzt. Es entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Abkühlen vermehrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol ist derselbe vollkommen weiss. Er wird in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die Lösung darf nicht zu concentrirt angewandt werden, da alsdann durch Salzsäure nicht die freie Säure, sondern deren in kaltem Wasser ziemlich schwer lös-

¹⁾ Dass der Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester durch wässrige Alkalilösung auch bei tagelangem Erhitzen nicht verseift wird, ist schon von Lellmann und Schleich (Diese Berichte 20, 439) hervorgehoben worden.

liches primäres Ammoniaksalz in silberglänzenden, gut ausgebildeten Krystallen gefällt wird.

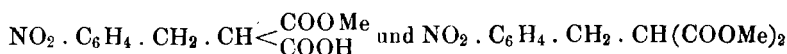
Die reine *o*-Nitrobenzylmalonsäure krystallisirt erst nach längerem Stehen ihrer wässrigen Lösung in schön ausgebildeten, farblosen, rechtwinkligen Stäbchen aus, die unter Gasentwicklung bei 161° schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Eisessig, leicht in Aether und heissem Wasser und ist so gut wie unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_6$.

Procente: C 50.21, H 3.77, N 5.86.

Gef. » » 49.86, » 3.88, » 5.44.

Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen der Formel



Das primäre Ammoniaksalz entsteht, wie bereits oben angedeutet, wenn man eine Lösung des secundären Salzes mit Salzsäure versetzt. Es krystallisirt, in wenig warmem Wasser gelöst, beim Erkalten der Lösung in schön ausgebildeten Prismen vom Schmp. 169°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_6$.

Procente: N 10.93.

Gef. » » 10.65.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt die folgenden Fällungsreactionen: Mit einer Lösung von

Calciumchlorid erst nach dem Aufkochen einen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag;

Baryumchlorid weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung;

Magnesiumsulfat desgleichen;

Bleinitrat einen weissen, schwerlöslichen Niederschlag;

Silbernitrat desgleichen, beim Erhitzen tritt Verfärbung ein;

Kupfersulfat auch beim Aufkochen keinen Niederschlag;

Ferrosulfat keine Fällung;

Ferrichlorid in der Kälte keine Fällung, beim Erhitzen Zersetzung;

Quecksilberchlorid keinen Niederschlag.

Das secundäre Ammoniaksalz, durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Ammoniak und Säure erhalten, ist in Wasser leichter löslich als das primäre Salz. Es schmilzt bei 172°. Seine wässrige Lösung giebt mit

Calciumchloridlösung nach einigem Stehen, in concentrirter Lösung sofort einen krystallinischen Niederschlag; beim Erhitzen entsteht derselbe schneller.

Baryumchlorid verhält sich ebenso.

Magnesiumchlorid giebt weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung.

Bleinitrat erzeugt ein weisses, amorphes, in siedendem Wasser schwer lösliches Salz.

Silbernitrat giebt einen amorphen, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen bräunt und zersetzt.

Quecksilberchlorid liefert beim Erhitzen einen schwer löslichen weissen Niederschlag.

Kupfersulfat erzeugt beim Erhitzen eine schön blaue schwere Fällung;

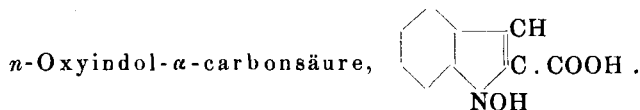
Ferrosulfat beim Erhitzen eine Trübung;

Ferrichlorid eine gelbliche Trübung, beim Erhitzen einen gelblichen Niederschlag.

Sämmtliche Salze erleiden beim Erhitzen heftige Zersetzung, weshalb die beim directen Glühen erhaltenen analytischen Werthe stets etwas zu niedrig ausfielen.

Die *o*-Nitrobenzylmalonsäure geht bei der Reduction in saurer Lösung in Carbostryl- β -carbonsäure über, Schwefelammonium erzeugt die Oxyindolcarbonsäure, ebenso Kochen mit überschüssiger Natronlauge.

Durch Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure entsteht, wie in der vorstehenden Mittheilung erwähnt, der reine *o*-Nitrobenzylmalonsäureester.



Diese Säure entsteht in guter Ausbeute, wenn man die *o*-Nitrobenzylmalonsäure mit einer wässrigen Lösung von 4 Mol. Natronhydrat $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde kocht, bequemer lässt sie sich direct aus dem *o*-Nitrobenzylmalonsäureester nach folgendem Verfahren gewinnen:

Je 12 g Nitrobenzylmalonsäureester werden mit dem gleichen Gewicht Natronlauge von 33 pCt. in der bei der Nitrobenzylmalonsäure beschriebenen Weise verseift, die heftige Reaction wiederum durch Kühlen gemildert, mehrere solcher Lösungen sammt dem ausgeschiedenen Diester mit der 1—2fachen Menge Wasser in einen Rundkolben gespült, auf je 12 g angewandten Esters noch 8 g 33 procentige Natronlauge zugesetzt und noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler in kräftigem Sieden erhalten. Die gekühlte Lösung wird in einem Becherglase in eine Kältemischung gebracht, nachdem der unveränderte Diester durch Abgiessen und sorgfältiges Durchkneten mit Wasser entfernt und das letztere der Flüssigkeit zugefügt ist, und nun die der gesammten Natronmenge entsprechende Quantität 10 procentiger Salzsäure langsam zugesetzt. Es findet dabei heftige Kohlen-

säureentwicklung und Bildung eines bräunlichgrauen, schweren, krystallinischen Niederschlages statt. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und am besten durch Aufstreichen auf poröse Thonteller getrocknet, da beim Trocknen der noch stark feuchten Masse in der Hitze leicht Blaufärbung auftritt. Ist die Operation richtig geleitet, so stellt die schliesslich bei 100° getrocknete Säure eine rein graue Masse dar. Die Ausbeute betrug stets die Hälfte des angewandten Esters (nach Abzug des zurückgebliebenen Diesters), was etwas mehr als 80 pCt. der Theorie entspricht.

Die Reinigung der Säure ist wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit mit Schwierigkeiten und Verlusten verbunden. Zur Weiterverarbeitung ist die direct erhaltene Substanz genügend rein, zur Analyse wurde sie in folgender Weise weiter gereinigt: Man führt sie zunächst durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in ihr Kalksalz über, kühlt die Lösung desselben stark ab, versetzt mit Salzsäure und bringt die Säure durch Reiben mit dem Glasstab zur möglichst raschen Ausfällung, da beim freiwilligen Krystallisiren stets grünlich bis bläulich gefärbte Producte entstehen. Die ausgeschiedene Masse wird darauf in wenig Aceton gelöst und durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser gefällt. Man kann auch die rohe Säure durch Waschen mit Benzol, welches sich dabei blau färbt, von den Beimengungen trennen und darauf in Aceton aufnehmen. Man erhält so schwach glänzende, kleine, fast weisse, sternförmig vereinigte Prismen, welche aber meist noch einen Stich ins Grüne aufweisen. Der Schmelzpunkt liegt bei 159.5° , beim Schmelzen tritt heftige Zersetzung und Bildung eines smaragdgrünen Oeles ein. Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin; in heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, die wässrigen Lösungen färben sich allmählich grün und scheiden erst nach einiger Zeit gefärbte Krystalle aus; in angesäuertem Wasser ist sie schwerer löslich als in reinem.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_3$.

Procente: C 61.02, H 3.96, N 7.91.

Gef. » » 61.08, » 4.32, » 7.76.

Sehr charakteristisch sind die folgenden Reactionen der Säure: Mit concentrirter Salpetersäure übergossen giebt sowohl die feste Verbindung, als auch ihre Lösung eine tief kirschrothe, beim Stehen in Gelb übergehende Färbung. Da keines der von mir dargestellten Derivate der Säure diese Eigenschaft aufweist, so wurde dieselbe häufig mit Erfolg zur Erkennung der Vollständigkeit einer Umwandlungsreaction benutzt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung in der Kälte farblos auf, beim Erwärmen entsteht jedoch eine intensiv blaue Lösung, welche beim Eingiessen in Wasser klar bleibt und ihre

Färbung behält; beim Versetzen mit Ammoniak geht die Farbe in Grün über. Die ammoniakalischen und ätzalkalischen Lösungen der Säure färben sich beim Stehen an der Luft, namentlich in dünnen Schichten, zunächst smaragdgrün, dann blaugrün, schliesslich indigblau, in geringerem Maasse treten diese Färbungen auch in der wässrigen Lösung der freien Säure auf.

Die wässrige Lösung der Säure erzeugt auf Zusatz von Eisenchlorid eine blaue Lösung und eine tiefrothe Säure, welche sich in Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst, auch die meisten anderen Salze derselben sind grün gefärbt. Chlorkalk, vorsichtig zu der vorher erwärmten wässrigen Lösung der Oxindolcarbonsäure gesetzt, ruft eine dem Indigo sehr ähnliche Fällung hervor, ebenso verhalten sich Wasserstoffsperoxyd und Bromwasser. Chromsäure, Permanganat, Ferridcyankalium erzeugen schon in der Kälte rothe bis rothbraune Färbungen und Niederschläge.

Fehling'sche Lösung wird von der Oxyindolcarbonsäure sowohl, als auch von denjenigen Derivaten derselben, welche die freie Hydroxylgruppe enthalten oder in denen die Hydroxylgruppe einen leicht abspaltbaren Substituenten trägt, in der Hitze energisch reducirt, während in der Kälte keine Einwirkung zu bemerken ist.

Wie aus den angeführten Reactionen hervorgeht, stellt die *n*-Oxyindolcarbonsäure eine durch chemische Agentien leicht angreifbare, wenig stabile Verbindung dar. Auch in ganz reinem Zustand färbt sie sich beim längeren Aufbewahren im geschlossenen Gefäss grünlich.

Die Salze der neuen Säure sind grösstentheils wenig charakteristisch und unbeständig. Das Kalksalz fällt aus concentrirten Lösungen als gelblicher Niederschlag aus, das Barytsalz bildet eine ziemlich schwer lösliche weisse Fällung, beim Kochen derselben mit Wasser tritt Blaufärbung auf. Mit Ferrosulfat liefert die Ammoniaksalzlösung beim Kochen eine tief grünschwarze, allmählich in Blau übergehende Lösung, Ferrichlorid erzeugt einen violetten Niederschlag. Kupfersulfat giebt in der Kälte sofort eine braune Fällung, das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag, der beim Stehen langsam, beim Kochen rasch schwarz wird unter Bildung einer rothen Lösung, Quecksilberchlorid ruft eine gelbliche, beim Kochen dunkel werdende Fällung hervor.

Der Methylester, $C_8H_6NO \cdot COOCH_3$, wird dargestellt, indem je 10 g Säure mit 100 ccm Methylalkohol übergossen und in die Flüssigkeit anfangs ohne Kühlung bis zur vollständigen Lösung der Säure, dann unter guter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet wird. Der Methylalkohol wird im Wasserbade grösstentheils verdampft, der Rückstand durch Uebergiessen mit Wasser und Reiben zum Erstarren gebracht, dann mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Das

Reactionsproduct stellt eine fast schwarze Masse dar, welche wiederholt mit Ligoïn ausgekocht wird, bis dieses Lösungsmittel nichts mehr aufnimmt. Es hinterbleibt eine schwarze zähe Masse, während die Lösung grünlich-gelb gefärbt ist; sie wird nochmals mit Thierkohle aufgekocht. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Esters in schneeweissen, glänzenden, langen Nadeln von angenehmem Geruch aus, der Rest wird durch Verdunsten des Ligoïns gewonnen. Der Ester schmilzt nicht ganz scharf bei $100 - 101^{\circ}$, er löst sich sehr leicht in allen organischen Lösungsmitteln, in Ligoïn etwas schwerer. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt nur 50 pCt. der angewandten Säure, da ein beträchtlicher Theil der letzteren in die oben erwähnten schwarzen undefinirbaren Massen verwandelt wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_3$.

Procente: C 62.83, H 4.71.

Gef. » » 62.82, » 5.46.

Der Ester löst sich in Aetzalkalilösungen auf und wird durch Kohlensäure aus diesen Lösungen gefällt, doch tritt dabei sehr rasch eine partielle Verseifung ein.

Der Aethylester, $C_8H_6NO \cdot COOC_2H_5$, wird ganz in derselben Weise dargestellt, wie der Methyleneester. Er löst sich in Ligoïn noch leichter als dieser und krystallisirt daher erst beim Verdampfen des Lösungsmittels in prachtvollen, derben, farblosen, zugespitzten Prismen aus. Der Schmelzpunkt ist auch bei dieser Verbindung nicht ganz scharf, er liegt bei 65° . Sie giebt ebensowenig wie der Methyleneester die rothe Färbung mit Salpetersäure, welche für die freie Säure so charakteristisch ist, sondern bildet nur eine braune Flüssigkeit. In Natronlauge löst der Ester sich mit gelber Farbe auf.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$.

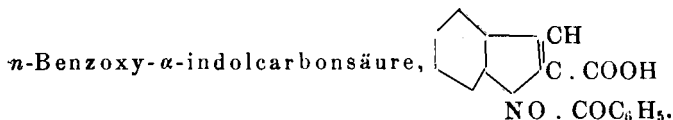
Procente: C 64.39, H 5.37, N 6.83.

Gef. » » 63.95, » 5.54, » 7.17.

Eine Bestimmung des Molekulargewichts in Eisessiglösung ergab:

Ber. M 205.

Gef. » 231, 217.



Diese Verbindung entsteht, wenn man die Oxyindolcarbonsäure in verdünnter Natronlauge im Verhältniss von 1 Mol. Säure auf 2 Mol. Natronhydrat auflöst und die Lösung mit 1 Mol. Benzoylchlorid durchschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist, wobei sich die Lösung hellroth färbt. Ein Ueberschuss von Alkali oder längeres Stehenlassen der entstandenen Lösung ist zu vermeiden, da alsdann bald eine smaragdgrüne Färbung auftritt, welche die beginnende Zer-

setzung der entstandenen Verbindung anzeigt. Die durch Mineralsäure aus der Lösung gefällte Verbindung ist alsdann meist bläulich gefärbt, während man bei vorsichtigem Arbeiten eine gelblich - graue Fällung erhält.

Die saure Lösung enthält noch beträchtliche Mengen derselben Substanz, welche sich durch Extraction mit Aether daraus gewinnen lassen. Die etwa vorhandenen färbenden Beimengungen können durch Auflösen des Reactionsproductes in Benzol und Fällern mit Ligroin entfernt werden, da sie in dem Gemisch mit blauer Farbe gelöst bleiben. Zur weiteren Reinigung wird die neue Verbindung aus Benzol umkrystallisirt und so in winzigen, schneeweissen Kryställchen vom Schmp. 151° (unter Zersetzung) erhalten. Die benzoylirte Säure löst sich leicht in Aether, Aceton, heissem Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform, Eisessig, etwas schwerer in Benzol, schwer in Ligroin und in Wasser. Sie zeigt nicht die Rothfärbung mit Salpetersäure.

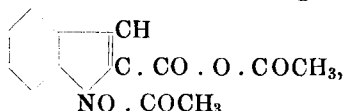
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}NO_4$.

Procente: C 68.33, H 3.91, N 4.98.

Gef. » » 67.64, » 3.89, » 5.01.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxyindolcarbonsäure führt in der Wärme eine vollständige Zersetzung der Säure herbei, in der Kälte dagegen lassen sich nebeneinander zwei verschiedene Verbindungen in guter Ausbeute gewinnen. Zur Darstellung derselben übergiesst man 5 g Säure mit 25 g Essigsäureanhydrid, wobei die erstere allmählich in Lösung geht. Man lässt das Anhydrid unter zeitweiligem Umschütteln so lange einwirken, bis eine Probe der Lösung nach dem Verreiben mit Wasser und Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu der ausgeschiedenen Masse keine Rothfärbung mehr erkennen lässt. Die Flüssigkeit wird nun langsam unter kräftigem Schütteln in eine Lösung von etwas mehr als der auf das angewandte Essigsäureanhydrid berechneten Menge 5 procentiger Natriumbicarbonatlösung eingetragen, wobei ein Theil des Reactionsproductes sich krystallinisch abscheidet, während ein anderer Theil sich in der alkalischen Flüssigkeit auflöst. Der alkaliumlösliche Theil stellt das

n-Acetoxy- α -indolcarbonsäure-Essigsäureanhydrid,



dar. Die Verbindung wird abgesaugt, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisirt oder auch durch Lösen in wenig Aceton in der Kälte und vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser gereinigt. Sie bildet farblose, glänzende Nadeln, welche nach vorherigem Sintern bei 107° schmelzen und sich spielend leicht in Benzol, Chloroform, Aceton,

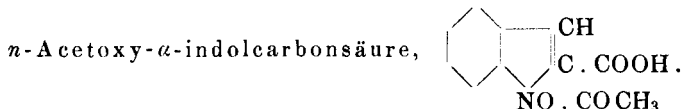
leicht in Eisessig, Alkohol, Aether, schwer in Ligoïn lösen. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. In verdünnter Natronlauge löst sich der Körper beim gelinden Erwärmen oder beim Schütteln unter Essigsäurebildung und Entstehung der Oxyindolcarbonsäure vom Schmp. 159.5°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO_5$.

Procente: C 59.77, H 4.21, N 5.36.

Gef. » » 59.25, » 4.49, » 5.65.

Die beschriebene Verbindung ist von besonderem Interesse wegen ihres unter spontaner Reaction verlaufenden Ueberganges in den unten beschriebenen blauen Farbstoff, das Indoxin.

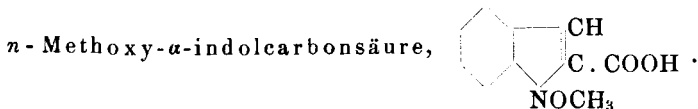


Die Säure findet sich in der Natriumbicarbonatlösung vor, welche bei der Gewinnung der vorigen Verbindung benutzt worden ist. Man erhält sie beim Ansäuern dieser Lösung in Gestalt einer voluminösen, fast weissen Masse. Die Reinigung geschieht am besten durch Lösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser. Die Säure bildet kleine, weisse Nadelchen, welche sich beim Trocknen im Vacuum etwas verfärben und nach vorheriger Braunfärbung und Sinterung bei 161° schmelzen. Sie löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Aether, Eisessig schon in der Kälte, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, schwer in Ligoïn und Wasser. Aus den Benzol- und Chloroformlösungen fällt Ligoïn, aus den Alkohol- und Acetonlösungen Wasser die Substanz in haarfeinen Nadelchen aus. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Beim Auflösen in verdünnter Natronlauge wird sofort die Acetylgruppe abgespalten, was daraus hervorgeht, dass die gefällte Säure die Salpetersäurereaction der Oxyindolcarbonsäure zeigt, während die acetylierte Säure keine Rothfärbung mit Salpetersäure entstehen lässt. Beim längeren Stehen der alkalischen Lösung treten die von der Oxyindolcarbonsäure her bekannten Färbungen auf, beim Ansäuern scheint jedoch nicht die letztgenannte Säure, sondern eine sehr hochschmelzende neue Verbindung gefällt zu werden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_4$.

Procente: C 60.27, H 4.11, N 6.39.

Gef. » » 60.27, » 4.49, » 6.59.



Während Methylalkohol und Salzsäure die Oxyindolcarbonsäure in normaler Weise verestern, erzeugen Natriummethylat und Jodme-

thyl eine mit dem Methylester isomere Verbindung, welche noch die freie Carboxylgruppe enthält und in welcher mithin die Methylgruppe den Wasserstoff der am Stickstoffatom haftenden Hydroxylgruppe substituirt hat. Die Säure lässt sich sowohl durch Verseifung ihres weiter unten beschriebenen Methylesters, welche schon nach viertelstündigem Kochen desselben mit der berechneten Menge 10procentiger Natronlauge vollständig ist, als auch auf folgende Weise gewinnen:

1 Mol. Oxyindolcarbonsäure wird in der 8—10fachen Menge Methylalkohol gelöst, dazu eine Lösung von 2 Atomen Natrium in Methylalkohol und 2 Mol. Jodmethyl gefügt und die Mischung am Rückflusskühler im Wasserbade bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht, wozu $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde erforderlich ist. Der Methylalkohol wird verjagt und der Rückstand, welcher das Natriumsalz der neuen Säure darstellt, in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene Säure wird durch Lösen in heissem Aceton und Zusatz von heissem Wasser zu der Lösung in meist noch bräunlich gefärbten Nadeln erhalten. Aus 5 g roher Oxyindolcarbonsäure werden in der beschriebenen Weise 4.3 g einmal umkrystallisirte methylyrte Säure erhalten, was einer Ausbeute von 80 pCt. der Theorie entspricht. Zur vollständigen Reinigung ist es nothwendig, das Umkrystallisiren aus Aceton noch einige Male zu wiederholen; man erhält dann die Säure in farblosen, glänzenden, gut ausgebildeten Nadeln, welche bei 185° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen, in heissem Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Aceton leicht löslich sind, etwas schwerer in Chloroform, sehr schwer in Ligroin und in Wasser.

Ber. für $C_{10}H_9NO_3$.

Procente: C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Gef. » » 62.60, » 4.70, » 7.61.

Die methylyrte Säure wird zum Unterschied von der nicht methylyrten Verbindung weder durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, noch durch Eisenchlorid angegriffen und ist auch gegen Natriumnitrit und Salzsäure sowie gegen heisse Fehling'sche Lösung unempfindlich. Sie ist überhaupt im Gegensatz zu der Oxyindolcarbonsäure eine recht beständige Substanz.

Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit der Lösung von:

Calciumchlorid in der Kälte zunächst keinen Niederschlag, beim Erwärmen beginnt die Krystallisation, welche sich unter dem Mikroskop als aus kleinen, abgestumpften Prismen bestehend erweist;

Baryumchlorid unter denselben Bedingungen einen aus sternförmig vereinten, flachen Nadeln bestehenden Niederschlag;

Magnesiumchlorid weder in der Kälte noch in der Hitze einen Niederschlag;

Bleinitrat, Alaun und Quecksilberchlorid sofort schwerlösliche, weisse Fällungen;

Silbernitrat ein in viel heissem Wasser unter geringer Zersetzung lösliches Silbersalz, das aus seiner wässrigen Lösung nicht gut krystallisirt;

Ferrichlorid eine braunrothe Fällung;

Kupfersulfat ein grünes, unlösliches Salz.

Der Methylester, $C_9H_8NO \cdot COOCH_3$, lässt sich auf zweierlei Arten erhalten; er entsteht sowohl durch Esterificirung der zugehörigen Säure mit Methylalkohol und Salzsäure als auch durch Kochen von 1 Mol. Natriummethylat und 1 Mol. Jodmethyl mit der methylalkoholischen Lösung des Oxyindolcarbonsäuremethylesters bis zum Eintritt neutraler Reaction. Lässt man dagegen 1 Mol. Natriummethylat und 1 Mol. Jodmethyl auf die Methoxyindolcarbonsäure in methylalkoholischer Lösung einwirken, so bildensich selbst bei längerem Kochen nur Spuren des Esters. Es zeigt sich also, dass Methylalkohol und Salzsäure lediglich die Esterificirung der Carboxylgruppe der Oxyindolcarbonsäure herbeiführen, während Natriummethylat und Jodmethyl im Wesentlichen nur eine Methylierung der Hydroxylgruppe der genannten Säure bewirken.

Zur Reingewinnung des Esters wird die methylalkoholische Lösung desselben eingedampft und das rückständige Oel mit Wasser verrieben, wobei es erstarrt. Die Masse wird in kochendem Lignoïn aufgenommen und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt der Ester in kurzen, dicken, wasserhellen Rhomben, die bei 65° sintern und bei $67-68^\circ$ nicht ganz scharf schmelzen. Sie lösen sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Lignoïn liegt der Schmelzpunkt bei 68° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$.

Procente: C 64.39, H 5.37, N 6.83.

Gef. » » 64.74, » 5.51, » 6.96.

Der Ester wird beim Digeriren mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr bei 100° nicht verändert.

Das Chlorid, $C_9H_8NO \cdot COCl$, bildet sich auf folgende Weise: Je 2 g Säure werden fein gepulvert mit 10 g Phosphoroxychlorid übergossen, wobei theilweise Lösung, aber keine sichtbare Reaction eintritt. Man setzt darauf 4.5 g Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in kleinen Portionen zu. Es findet unter spontaner Erwärmung Dunkelfärbung und Chlorwasserstoffentwicklung statt. Die Lösung wird vorsichtig unter Vermeidung von Erwärmung in Wasser gegossen, wobei nur eine geringe Menge Säure regenerirt

wird. Zur Reinigung wird das ausgeschiedene Chlorid aus Ligroin unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich lange, weisse Nadeln vom Schmp. 61° , welche sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln spielend leicht lösen und durch Wasser erst beim Kochen langsam in die Säure zurückverwandelt werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8NO_2Cl$.

Procente: Cl 16.90.

Gef. » » 16.59.

Das Amid, $C_9H_8NO.CO NH_2$, entsteht durch Kochen des Chlorids mit Ammoniak. Zweckmässig wird seine Darstellung mit der des Chlorids in der Weise vereinigt, dass man nach dem Zersetzen der Phosphorchloride durch Wasser die das Säurechlorid enthaltende Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und aufkocht, wobei ein Theil des entstandenen Amids in Lösung geht. Man kühlt sorgfältig ab, filtrirt und krystallisirt zweimal aus Wasser um. Aus dem ammoniakalischen Filtrat lässt sich die regenerirte Säure durch Ansäuern wiedergewinnen. Das Amid stellt weisse, seideglänzende, der Benzoesäure sehr ähnlich sehende Blättchen dar, welche bei 108° schmelzen. Es löst sich spielend leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Wasser. In concentrirten Mineralsäuren löst es sich auf und wird durch Wasser aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

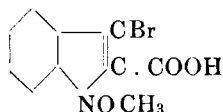
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 63.16, H 5.26, N 14.74.

Gef. » » 63.41, » 5.68, » 14.36.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf die Chloroformlösung des Amids entsteht ein aus Alkohol in prächtigen, schneeweissen, glänzenden, kurzen Prismen krystallisirendes Bromderivat, welches bei 175° schmilzt.

β -Brom-*n*-methoxy- α -indolcarbonsäure,



Die Methoxyindolcarbonsäure lässt sich leicht bromiren. Zu diesem Zweck wird 1 Mol. der Säure in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und zu der kalten Lösung 2 Atome Brom, gleichfalls in Eisessig gelöst, hinzugefügt. Es beginnt fast momentan die Krystallisation einer neuen bromhaltigen Säure, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig in glänzenden, kurzen Nadeln erhalten wird, die bei 189° schmelzen. Die bromirte Säure ist in Ligroin und Wasser sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Methyl- und

Aethylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, leicht in Chloroform, sehr leicht in Aether. Aus Alkohol krystallisirt sie in kurzen, derben Prismen oder Nadeln.

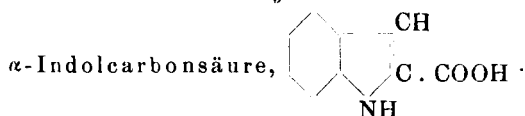
Analyse: Ber. für $C_{10}H_8NO_3Br$

Proc.: C 44.44, H 2.96, N 5.18, Br 29.63.

Gef. » » 44.77, » 3.19, » 5.14, » 28.03, 28.63, 28.79 ¹⁾.

Dass das Brom in dieser Verbindung in den Pyrrolkern des Indolcomplexes eingetreten ist, wurde daraus geschlossen, dass bei der Oxydation der Verbindung mit Chromsäure und Eisessig eine bromfreie Substanz erhalten wurde, deren Phenylhydrazon mit dem Phenylhydrazon des weiter unten beschriebenen *n*-Methoxypseudoisatins vom Schmp. 128° identisch zu sein schien, doch konnte die Identificirung wegen der geringen Menge des erhaltenen Products nicht mit voller Schärfe durchgeführt werden. Die Constitution der bromirten Säure wird daher nur mit Vorbehalt angegeben.

Reduction der n-Oxyindolcarbonsäure.



Zur Reduction wird die Säure in 15 Th. Eisessig gelöst und in die siedende Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die Färbung der Flüssigkeit nicht mehr heller wird. Man setzt etwas Wasser zu, filtrirt vom ungelösten Zinkstaub und ausgefallenen Verunreinigungen ab, verdünnt das Filtrat weiter, stumpft die Hauptmenge der Essigsäure mit Ammoniak ab und extrahirt mit Aether. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende essigsäure Lösung lässt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser die Säure krystallinisch ausfallen. Sie wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, schwach grau gefärbten Nadeln erhalten, welche, nach dem Sintern oberhalb 200°, bei 203° schmelzen. Fischer²⁾ giebt als Schmelzpunkt der α -Indolcarbonsäure 200—201° an; Ciamician und Zatti³⁾ fanden 203—204°. Die Säure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Ihre Eigenschaften stimmen im allgemeinen mit den von Fischer sowie von Ciamician und Zatti angegebenen überein, doch erhielt ich die Verbindung nicht in haarfeinen Nadeln, sondern in derberen, nadelförmigen Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_2$.

Procente: C 67.08, H 4.35, N 8.69.

Gef. » » 67.02, » 4.54, » 8.36.

¹⁾ Die Ursache des stets zu niedrigen Ausfallens der Brombestimmung habe ich nicht ermitteln können.

²⁾ Diese Berichte 19, 1567. Ann. d. Chem. 236, 142.

³⁾ Diese Berichte 21, 1930.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid liess sich die Säure leicht in das von Ciamician und Zatti¹⁾ beschriebene, in gelblichen, seidenglänzenden Nadeln sublimirende, oberhalb 300° schmelzende Anhydrid verwandeln. Aus viel Eisessig krystallisirt diese Verbindung gleichfalls in gelblichen Nadeln von starkem Seidenglanz.

Auch durch Natriumamalgam lässt sich die *n*-Oxyindolcarbonsäure in die Indolcarbonsäure überführen, doch ist die Ausbeute dabei eine geringere als bei der Reduction mit Zinkstaub, da ein Theil der Oxyssäure in den unten beschriebenen blauen Farbstoff übergeht, welcher dann weiter reducirt wird.

Reduction der n-Methoxyindolcarbonsäure.

In der Einleitung ist bereits erwähnt worden, dass auch die methyilirte Säure bei der Reduction in Indolcarbonsäure übergeht; hier aber eignet sich Natriumamalgam besser als Zinkstaub, da der letztere die Säure schwieriger angreift. Will man denselben als Reductionsmittel benutzen, so ist es nothwendig, einen grossen Ueberschuss davon anzuwenden und längere Zeit zu kochen. Sehr glatt gelingt dagegen die Reduction beim Schütteln der alkalischen Lösung der Säure mit 2 $\frac{1}{2}$ proc. Natriumamalgam. Die fast farblose Reductionsflüssigkeit wird nach dem Abgiessen vom Quecksilber und Filtriren angesäuert und die durch Salzsäure gefällte Indolcarbonsäure, welche sich mit der aus der Oxyindolcarbonsäure erhaltenen Substanz in allen Stücken als identisch erwies und wie diese bei 203° schmolz, aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_2$.

Procente: C 67.08, H 4.35.

Gef. » » 66.81, » 4.50.

Oxydation der n-Oxyindolcarbonsäure mit Kaliumpermanganat.

o-Azoxybenzoësäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot N \quad N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

O

Je 8 g Oxyindolcarbonsäure werden in 100 ccm 5proc. Natronlauge gelöst und zu der zweckmässig durch Hineinwerfen von Eisstückchen abgekühlten Lösung eine kalte 2proc. Lösung von 19 g Kaliumpermanganat unter Umschwenken langsam zufließen gelassen. Die Reduction des Permanganats findet sofort statt. Es bleibt schliesslich eine schwache Rothfärbung bestehen, welche durch Zusatz von etwas Alkohol zerstört wird. Die von dem Manganniederschlag abfiltrirte, gelbroth gefärbte Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, von ausgefallenen braunen Flocken abfiltrirt und die Lösung mit Aether erschöpfend extrahirt.

¹⁾ loc. cit. 1931.

Aus der Lösung krystallisiren bald gelbrothe Kryställchen. Man lässt zweckmässig nicht allen Aether verdunsten, da zuletzt Verunreinigungen ausfallen, sondern entfernt die Krystalle vorher aus der Lösung, streicht sie auf Thon und krystallisirt aus Alkohol um. Sollte hierbei in Folge der vorhandenen Verunreinigungen noch keine Krystallabscheidung erfolgen, so wird der Alkohol grösstentheils abgedampft, die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wiederum durch Aufstreichen auf porösen Thon von Beimengungen befreit und von Neuem aus Alkohol krystallisirt. Aus der ursprünglichen ätherischen Mutterlauge gewinnt man durch Lösen des dunkelgefärbten Rückstandes in Ammoniak, Kochen der Lösung mit Thierkohle, Ansäuern, Entfernung der zuerst ausgefallenen Flocken und Ausäthern des Filtrats noch weitere kleine Mengen des Oxydationsproductes in gelbrothen Krystallen.

Nach abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt die Säure fast farblose, rhombische Prismen dar, die, im Schmelzröhrchen erhitzt, sich oberhalb 200° dunkler färben und bei $237 - 240^{\circ}$ unter Zersetzung und Dunkelfärbung schmelzen. Die Säure löst sich sehr schwer in Benzol, Chloroform, Lignoïn, schwer in Aether und Wasser, leichter in Alkohol, Eisessig, Aceton. Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform, Schmelzpunkt und Analyse lassen die Säure mit Sicherheit als identisch mit der von Griess¹⁾ entdeckten, später von Homolka²⁾ genauer studirten *o*-Azoxybenzoësäure erkennen. Zu bemerken ist nur noch, dass die Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt, eine Eigenschaft, die bisher bei dieser Säure nicht beobachtet zu sein scheint³⁾.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_5$.

Procente: C 58.74, H 3.50, N 9.79.

Gef. » » 58.29, » 3.89, » 9.86.

Oxydation der n-Oxyindolcarbonsäure mit Chromsäure.

Die Oxydation wurde in der folgenden Weise ausgeführt: 5 g Säure werden in 50 ccm Eisessig in der Hitze aufgelöst und die abgekühlte Lösung mit einer concentrirten, kalten, wässrigen Lösung von 5.7 g Chromsäure (3 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Säure) unter Umschütteln versetzt. Es tritt sofort Erwärmung und Kohlensäureabspaltung ein. Man kocht noch einige Minuten, dampft die Essig-

¹⁾ Diese Berichte 7, 1611.

²⁾ Diese Berichte 17, 1903.

³⁾ Die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, kommt wahrscheinlich allen Azoxyverbindungen zu, welche ja als Anhydride von Bishydroxylaminverbindungen aufzufassen sind. Azoxybenzol selbst reducirt auch die Fehling'sche Lösung beim Erhitzen merklich, jedoch viel schwächer als seine Dicarbonsäure, was wohl nur eine Folge seiner Schwerlöslichkeit in der wässrigen Lösung ist.

säure fast vollständig ab, setzt Wasser zu und dampft nochmals fast bis zur Trockne, um die Essigsäure soviel als möglich zu entfernen. Der Rückstand giebt die Hauptmenge des Oxydationsproducts an heisses Wasser ab. Die erhaltene wässrige Lösung wird filtrirt und erschöpfend ausgeäthert. Der im Wasser nicht gelöste Rückstand giebt beim Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Ausäthern der filtrirten Lösung noch geringe Mengen desselben Products, während eine braunrothe unlösliche Chromverbindung zurückbleibt.

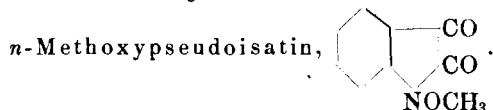
Nach dem Verdunsten der roth gefärbten ätherischen Lösung krystallisiren rothe Nadelchen, welche einige Male aus Wasser umkrystallisirt das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse des Isatins aufweisen und die Indopheninreaction in ausgezeichneter Weise zeigen. Die Stickstoffbestimmung bestätigte, dass die Verbindung Isatin war.

Analyse: Ber. Procente: N 9.52.

Gef. » » 9.52.

Da der Körper nicht ganz den für Isatin angegebenen Schmelzpunkt $200-201^{\circ}$ zeigte, sondern auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren immer etwas unscharf bei $197-198^{\circ}$ schmolz, so wurde er zur weiteren Identificirung durch Kochen der wässrigen Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin in sein Hydrazon übergeführt, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol seidenglänzende, lange, weiche Nadeln von dem von E. Fischer ¹⁾ angegebenen Schmp. $210-211^{\circ}$ bildete.

Oxydation der n-Methoxyindolcarbonsäure mit Chromsäure.



Die Oxydation wird ganz in derselben Weise ausgeführt, wie bei der nicht methyilirten Säure angegeben ist (auf 5 g Säure 5.3 g Chromsäure), doch ist es in diesem Falle nicht nöthig, heisses Wasser zur Auflösung des Oxydationsproducts anzuwenden, da dieses auch in viel kaltem Wasser leicht löslich ist. Der nach dem Verdampfen der Essigsäure erhaltene Rückstand wird mit Wasser gut durchgeknetet, das Wasser abfiltrirt und die Operation so lange wiederholt, bis das Wasser nichts mehr aufnimmt. Die grüne Lösung wird wiederum mit Aether extrahirt und der letztere verdunstet. Der Rückstand ist meist noch nicht krystallisirt, sondern bildet eine halbfeste, hellrothe Masse; dieselbe wird mit heissem Wasser wiederholt extrahirt, wobei schmierige Beimengungen zurückbleiben. Beim Erkalten der hellrothen Lösung fallen weitere Verunreinigungen aus. Die nun filtrirte Lösung wird wieder ausgeäthert und der nunmehr hinter-

¹⁾ Diese Berichte 17, 577.

bleibende, grösstentheils schon krystallisirte Aetherrückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt. Nöthigenfalls kann man dieser Krystallisation aus Wasser eine solche aus Ligroin vorausgehen lassen. In der wässrigen Lösung bleiben noch beträchtliche Mengen der Substanz zurück und können daraus durch Aetherextraction gewonnen oder auf ihr Phenylhydrazon verarbeitet werden.

Das Methoxypseudoisatin bildet kleine, hell ziegelrothe Nadelchen, welche in ihrer Farbe sich nur wenig vom Isatin unterscheiden. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 110° , sie sublimirt in kleinen Mengen schon bei 100° in feinen, rothen Nadelchen, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Wasser (leichter als Isatin). Die Färbung, welche sie mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol, namentlich bei gelindem Erwärmen, giebt, ist von der Indopheninfärbung des Isatins nicht zu unterscheiden. Fehling'sche Lösung wird in der Hitze reducirt. In Alkalien löst sich das Methoxypseudoisatin wie seine Muttersubstanz auf, u. z. mit gelbrother Farbe, doch schlägt die Färbung beim Erhitzen oder Verdünnen mit Wasser nicht in Hellgelb um, wie das die Lösung des Isatins in Alkalien thut.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_3$ ¹⁾.

Procente: C 61.02, H 3.96.

Gef. » » 60.98, » 4.11.

Phenylhydrazon, $C_9H_7NO_2 : N_2H \cdot C_6H_5$. Eine wässrige Lösung des Methoxypseudoisatins giebt nach Zusatz von essigsauerm oder salzsaurem Phenylhydrazin beim Kochen zuerst eine Trübung, dann scheidet sich ein gelbes Oel ab, das beim Erkalten der Lösung erstarrt. Man löst es in möglichst wenig Alkohol und setzt der Lösung nöthigenfalls einige Tropfen Wasser zu, worauf beim Erkalten das Hydrazon in kleinen, glänzenden, gelben Kryställchen ausfällt, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren in derselben Weise bei $128-129^{\circ}$ schmelzen. Das *n*-Methoxypseudoisatinphenylhydrazon ist in Alkohol bedeutend leichter löslich als das entsprechende Derivat des Isatins.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_2$.

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.48.

Wird das *n*-Methoxypseudoisatin mit Natriumamalgam reducirt, so scheint es in Dioxindol überzugehen, denn wenn man die Lösung nach dem Neutralisiren und Durchleiten von Luft mit essigsauerm Phenylhydrazin kocht, so entsteht ein hochschmelzendes Hydrazon, welches wahrscheinlich Isatinphenylhydrazon ist. Da bei der Re-

¹⁾ Die Stickstoffbestimmung ging verloren und konnte wegen Mangel an Substanz nicht wiederholt werden.

duction Nebenproducte aufzutreten scheinen, so konnte bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge eine vollständige Reinigung des Hydrazons nicht erreicht werden; der Schmelzpunkt wurde bei 205° (statt 210—211°) gefunden. Das Methoxypseudoisatin scheint also hiernach sein Methoxyl bei der Reduction ebenso leicht abzuspalten wie die *n*-Methoxyindolcarbonsäure.

Indoxin, $C_{18}H_{12}N_2O_4$?

Wird eine verdünnte (1procentige) Lösung von 2 g Oxyindolcarbonsäure erwärmt, darauf mit 50 ccm 3procentigen Wasserstoffsuperoxyds versetzt und langsam weiter erhitzt, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine blaue, stark kupferglänzende, aus kleinen, dünnen Nadelchen bestehende Masse ab. Der Farbstoff wird abgesaugt, mehrere getrennt dargestellte Portionen vereinigt und durch Lösen in wenig Chloroform und Zusatz von Ligroin zu der tiefblauen Lösung umkrystallisirt.

Die zweite Darstellungsmethode für den Farbstoff ist die folgende: 5.2 g des oben beschriebenen *n*-Acetoxyindolcarbonsäure-Essigsäureanhydrids werden fein gepulvert in einem Kölbchen mit 7.2 g 33procentiger Natronlauge übergossen und die Mischung durchgeschüttelt. Nach wenigen Secunden tritt eine sehr heftige Reaction ein, die Mischung erhitzt sich bis zum Sieden, wird tiefblau und reagirt neutral. Der blaue Farbstoff scheidet sich dabei aus. Man saugt denselben ab, wäscht mit wenig Wasser aus, löst in viel kaltem Ammoniak und fällt mit Salzsäure im Ueberschuss. Zur weiteren Reinigung wird der Farbstoff wiederum aus Chloroform-Ligroin umkrystallisirt. Das ursprüngliche Filtrat entwickelt beim Ansäuern Kohlensäure und lässt eine schmutzig gefärbte Masse ausfallen; bei der Destillation werden reichliche Mengen von Essigsäure erhalten.

Die Ausbeuten sind bei beiden beschriebenen Darstellungsmethoden sehr geringe.

Das Indoxin krystallisirt in blauen, mikroskopisch kleinen, sternförmig gruppirten, feinen Nadelchen mit intensivem, kupferfarbigem Oberflächenschimmer, der namentlich beim Reiben stark hervortritt, und ist in seinem Aussehen dem Indigblau zum Verwechseln ähnlich. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Eisessig und Ligroin. In Wasser ist es in der Hitze ziemlich löslich, diesen Lösungen wird durch Zusatz kleiner Mengen Salzsäure der Farbstoff vollständig entzogen.

In Aetzalkalilösungen löst sich die Verbindung mit smaragdgrüner Farbe leicht auf, beim starken Verdünnen mit Wasser geht die Färbung allmählich in Blau über, offenbar in Folge einer Dissoziation der grüngefärbten Salze unter Regenerirung des freien, seine Lösungen blaufärbenden Farbstoffes. Kohlensaure Alkalien

lösen das Idoxin nicht leichter als reines Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 223°.

Von den folgenden Analysenzahlen beziehen sich die ersten auf den mittels Wasserstoffsuperoxyd dargestellten, die zweiten auf den aus dem Essigsäurederivat gewonnenen Farbstoff.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_4$.

Procente: C 67.50, H 3.75, N 8.75.

Gef. » » 67.41, 67.20, » 3.75, 3.65, » 8.71, 9.08.

Der Farbstoff besitzt, wie aus seiner Löslichkeit in Aetzkalien und seiner Unlöslichkeit in Carbonaten hervorgeht, phenolartige Hydroxylgruppen, weshalb ich für denselben den Namen Indoxin vorgeschlagen habe, der sowohl seiner nahen Verwandtschaft mit dem Indigo als auch seiner Phenolnatur Rechnung trägt.

Ich will es nicht unterlassen, hervorzuheben, dass die aus den analytischen Werthen berechnete Formel eigenthümlicher Weise auf ein Reductionsproduct und nicht, wie man aus der Darstellungsweise hätte erwarten sollen, auf ein Oxydationsproduct der Oxyindolcarbonsäure hinweist, wie aus der folgenden Gleichung hervorgeht:



Es erscheint somit fraglich, ob die empirisch gefundene Formel den thatsächlich richtigen Ausdruck für die Zusammensetzung des Farbstoffes darstellt.

Für die allenfalls noch in Betracht kommende Formel $C_9H_5NO_2$ ($= C_9H_7NO_3 - H_2O$) würden sich die folgenden Werthe berechnen: Procente: C 67.92, H 3.14, N 8.81.

Das Indoxin färbt die Faser ohne Beizen mit indigblauähnlicher Nuance, doch scheint der Farbstoff nicht seifenecht zu sein.

Einwirkung von salpetriger Säure auf n-Oxyindol- α -carbonsäure.



Je 5 g Oxyindolcarbonsäure werden in 100 ccm verdünnter Natronlauge gelöst, mit 2 g in Wasser gelöstem Natriumnitrit versetzt und die Mischung mit Salzsäure angesäuert. Es treten zunächst tief violette Färbungen auf, unter starkem Aufschäumen entweichen salpetrige Dämpfe und es entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher sich in Alkali auflöst. Das Reactionsproduct wird mit Calciumcarbonat und Wasser gekocht, die erhaltene Lösung filtrirt und angesäuert und der erhaltene Niederschlag mit Methylalkohol ausgekocht. Man erhält so eine citronengelbe, mikrokrySTALLISCHE Masse, welche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich ist. In Alkalien und deren Carbonaten löst sie sich leicht

mit tief gelbrother Farbe. Sie schmilzt unter heftigem Aufschäumen und Zersetzung bei 189°, doch ist der Schmelzpunkt etwas abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Fehling'sche Lösung wird von der Säure beim Kochen reducirt.

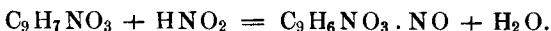
Bequemer und in besserer Ausbeute als auf die beschriebene Weise erhält man die Säure aus dem *n*-Oxyindolcarbonsäuremethylester nach der weiter unten beschriebenen Methode. Von den folgenden Analysenzahlen beziehen sich die ersten auf die aus der freien Säure, die letzteren auf die aus dem Methylester gewonnene Substanz.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2O_4$.

Procente: C 52.43, H 2.91, N 13.59.

Gef. » » 52.01, 52.98, » 3.24, 3.23, » 13.47, 13.58.

Die Säure besitzt die Formel eines normalen Nitrosoderivats der *n*-Oxindolcarbonsäure, ihre Bildung lässt sich daher durch die folgende Gleichung wiedergeben:



Dass jedoch in ihr kein Nitrosamin vorliegt, geht daraus hervor, dass die neue Säure nicht die Liebermann'sche Reaction giebt. Sie löst sich in conc. Schwefelsäure mit rothgelber Farbe auf, eine Abspaltung von Salpetersäure oder salpetriger Säure konnte dabei nicht beobachtet werden und beim Eingiessen der Lösung in Wasser fällt die Säure unverändert wieder aus. Durch Kochen mit starker Natronlauge wird sie nicht verändert. Ein Versuch, die Verbindung durch Behandeln mit Natronlauge und Benzoylchlorid in ihr Benzoylderivat überzuführen, lieferte nur unveränderte Säure zurück. Die Hydroxylgruppe der *n*-Oxyindolcarbonsäure ist also in der mit salpetriger Säure daraus entstehenden Verbindung nicht mehr vorhanden.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxyindolcarbonsäuremethylester.

Auch bei der Nitrosirung des Methylesters treten unter gewöhnlichen Bedingungen tiefviolette Färbungen auf und die Reactionsproducte sind gleichfalls tief gefärbt. Ein Versuch, nach der von Tiemann¹⁾ beim Campheroxim beschriebenen Methode in ätherischer Lösung zu arbeiten, verlief insofern erfolglos, als die erhaltene ätherische Lösung, welche anfangs gelb gefärbt war, beim Verdunsten violette Färbung annahm und dann eine gelbgefärbte Substanz abschied, welche, schon bevor aller Aether entfernt war, unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzt wurde. Es scheint somit hier ein Salpetrigsäureester von ausserordentlicher Zersetzlichkeit vorzuliegen.

Besser ist das folgende Verfahren, bei dem die tiefen Färbungen vollständig vermieden werden: Je 4 g *n*-Oxyindol- α -carbonsäureester werden in 80 ccm absoluten Alkohols gelöst, der Lösung 3 g Eisessig

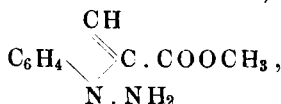
¹⁾ Diese Berichte 28, 1079.

und darauf eine Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugesetzt. Die Lösung färbt sich bald mehr und mehr gelb und nach Verlauf von 1—2 Stunden beginnen sich kleine, harte, gelbe Kryställchen auszuscheiden. Nach etwa 3 Stunden tritt keine Vermehrung dieser Krystalle mehr ein. Man saugt dieselben ab und fällt aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz den Rest des Reactionsproducts aus, wobei jedoch rasches Arbeiten erforderlich ist, denn beim Wasserzusatz bemerkt man stets Entwicklung von salpetriger Säure, wahrscheinlich wiederum durch Zersetzung von noch vorhandenen geringen Mengen des primär gebildeten Salpetrigsäureesters entstanden, und dadurch werden leicht Roth- bis Violetfärbungen hervorgerufen. Das gesammte Reactionsproduct hat etwa das gleiche Gewicht wie die angewandte Substanz, die Ausbeute ist also eine sehr gute.

Die durch Wasser in kleinen Nadelchen gefällte Substanz enthält noch beträchtliche Mengen der schwerlöslichen, aus der alkoholischen Lösung direct auskrystallisirten Verbindung. Zur Abscheidung der letzteren wird sie mit kaltem Aether behandelt, bis derselbe keine in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Substanz mehr aufnimmt. Der in Aether nicht gelöste Rückstand muss in conc. Schwefelsäure mit rein gelbrother Farbe löslich sein. Er wird der zuerst auskrystallisirten Substanz hinzugefügt.

Die aus der alkoholischen Lösung spontan auskrystallisirte Verbindung ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, aus viel Eissig krystallisirt sie in kleinen Nadelchen vom Schmp. 224—225°. Aus den erhaltenen Analysenzahlen liess sich keine rationelle Formel berechnen, weshalb die Substanz in kalter verdünnter Natronlauge gelöst und aus der gelbrothen Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wurde. Man erhält so einen voluminösen gelben Niederschlag, welcher sich mit der oben beschriebenen *n*-Nitroindolcarbonsäure identisch erwies. Die analytischen Daten sind bei der Beschreibung dieser Säure bereits angegeben.

Die ursprünglich erhaltenen Krystalle vom Schmp. 224—225° wurden durch Kochen mit Schwefelammonium in eine schön krystallisirende Base vom Schmp. 136° übergeführt, welche noch beide Stickstoffatome des ursprünglichen Products enthält und vielleicht den Methylester der *n*-Amidoindolcarbonsäure,



darstellt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.60.

Diese Reaction deutet darauf hin, dass in der *n*-Nitroindolcarbonsäure beide Stickstoffatome direct mit einander verbunden sind.

Die ätherische Lösung, welche bei der Reinigung des schwerlöslichen Körpers erhalten wurde, liefert beim Verdunsten des Lösungsmittels eine schwach gelbliche, in Alkalien mit tiefgelber Farbe lösliche, in Nadeln krystallisirte Verbindung, welche nach mehrmaligem Lösen in heissem Aceton und Ausspritzen mit Wasser schöne, kaum gefärbte, glänzende Nadeln bildet, deren Analyse die folgenden Werthe ergab:

Gef. Procente: C 64.24, 64.14, 63.53, H 4.61, 4.36, 4.45, N 7.45, 7.29.

Diese Zahlen zeigen, dass die Verbindung trotz der vielfachen Reinigungsoperationen, welche mit ihr vorgenommen waren, noch nicht ganz einheitlich gewesen sein kann. Die zuletzt aufgeführten Daten beziehen sich auf ein Specimen, welches durch Lösen in Alkali, Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, Ausäthern derselben und vielfaches Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Aceton und Eisessig gereinigt worden war. Diese Zahlen stehen den für den *n*-Oxyindolcarbonsäuremethylester berechneten ziemlich nahe.

Ber. für $C_{10}H_9NO_3$. Proc: C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Es scheint mir daher hier eine damit isomere Verbindung vorzuliegen, welche in Folge ihrer grossen Zersetzlichkeit und leichten Oxydirbarkeit nicht ganz rein erhalten werden konnte.

Im Schmelzröhrchen erhitzt zeigt die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Substanz ein eigenthümliches Verhalten; sie färbt sich zunächst roth, wird dann wieder entfärbt und ist bei 285° noch nicht geschmolzen.

Durch Kochen der alkalischen Lösung entsteht eine sehr zersetzliche gelbe Säure, die nicht näher untersucht wurde.

Aus der acetonhaltigen Mutterlauge des letztgenannten Esters fällt auf weiteren Zusatz von Wasser eine ölige, beim Reiben allmählich erstarrende Masse aus. Dieselbe wird in der Kälte in Natronlauge gelöst; wobei eine gelbe Lösung entsteht, welche bald grünlich wird und beim Ansäuern eine hellblau gefärbte Masse ausfallen lässt, welche wahrscheinlich etwas regenerirte *n*-Oxyindolcarbonsäure enthält. Ein Theil der Substanz ist in Natronlauge unlöslich; derselbe wird durch Verreiben mit wenig kaltem Alkohol von Beimengungen befreit und darauf durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol gereinigt.

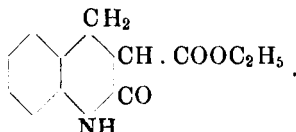
Er bildet farblose, kleine Kryställchen, welche mit wässriger Natronlauge zum Theil zu der Indolcarbonsäure vom Schmp. 203° verseift werden, während ein anderer Theil dabei unverändert bleibt. Derselbe schmilzt bei 97° und liefert beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge eine hochschmelzende Säure.

Bei der Ausführung des ersten Theiles dieser Arbeit hatte ich mich der Unterstützung meines Privatassistenten, Hrn. A. Junghahn, zu erfreuen, an dessen Stelle später Hr. Norman trat. Beiden genannten HHrn. spreche ich für ihre eifrige und sachkundige Beihilfe besten Dank aus.

112. Arnold Reissert: Umwandlungen des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters II. — Reduction, Bildung von Chinolin-derivaten.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Hydrocarbostyryl- β -carbonsäureäthylester,



Die Reduction des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters lässt sich bequem in folgender Weise ausführen:

Je 6 g Ester, welcher in der oben angegebenen Weise möglichst von Diester befreit ist, werden in 100 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und darauf unter kräftiger Kühlung Zinkstaub so lange in die Lösung eingetragen, bis eine energische Wasserstoffentwicklung bemerkbar wird. Die Flüssigkeit wird filtrirt, im Wasserbade eingeengt, mit Wasser und darauf mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und ausgeäthert. Der halb-feste Aetherrückstand wird entweder durch Aufstreichen auf Thon oder durch directes Umkrystallisiren aus viel Wasser, wobei ein braunes Oel ungelöst bleibt, von den Beimengungen befreit. Die Ausbeute an so gereinigtem Product betrug aus 12 g Nitrobenzylmalonsäureester 5.3 g fast reiner Krystalle, d. h. 60 pCt. der Theorie oder nach Abzug des in dem angewandten Monoester noch enthaltenen Diesters circa 70 pCt. auf reines Ausgangsmaterial berechnet.

Zur vollständigen Reinigung wird das entstandene Reductionsproduct in Benzol gelöst und der Lösung Ligroïn bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Beim Stehen bilden sich alsdann in der Lösung kleine, weiche, verfilzte Nadelchen, welche nach vorherigem Sintern bei 137—138° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Chloroform, Benzol, Aether, warmem Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Ligroïn und in Wasser. In concentrirten Mineralsäuren ist die Substanz schon bei gelindem Erwärmen löslich.